

(1)



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift
⑯ ⑩ DE 101 01 336 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
A 61 L 9/012

A 61 K 7/46
C 08 J 3/075
C 08 J 3/20
C 08 L 89/04
C 08 L 5/00
C 08 L 83/02

⑯ Aktenzeichen: 101 01 336.1
⑯ Anmeldetag: 13. 1. 2001
⑯ Offenlegungstag: 25. 7. 2002

DE 101 01 336 A 1

⑯ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:
Lange, Ilona, Dr., 40764 Langenfeld, DE; Gerke,
Thomas, Dr., 41468 Neuss, DE

⑯ Vertreter:
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Gele zur gezielten Freisetzung von Duftstoffen

⑯ Die Erfindung betrifft wässrige, gelartige Duftstoffzusammensetzungen, umfassend eine Gelmatrix, ein Duftstoff-Derivat, welches unter dem Einfluss von Protonen den Duftstoff freisetzt, ein Verfahren zur Herstellung dieser gelartigen Duftstoffzusammensetzungen sowie deren Verwendung als Zusatz zu Reinigungsmitteln, Kosmetika, Desodorantien, Farben und Lacken.

DE 101 01 336 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Duftstoffzusammensetzung umfassend eine wässrige Gelmatrix, ein Duftstoff-Derivat, welches unter dem Einfluss von Protonen den Duftstoff langsam freisetzt und eine Protonensäure. Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser gelartigen Duftstoffzusammensetzungen sowie deren Verwendung als Zusatz zu Reinigungsmitteln, Kosmetika, Desodorantien, Farben und Lacken, sowie Mitteln zur antimikrobiellen Ausstattung von Geweben oder zum Fernhalten von Insekten von Abfallsammelbehältnissen.

[0002] Duft- und Aromastoffe spielen eine zunehmende Bedeutung im Bereich der Textil- und Körperpflegeprodukte. Entscheidend für die Wahrnehmbarkeit eines Riechstoffs ist seine Flüchtigkeit, wobei neben der Natur der funktionellen Gruppen und der Struktur der chemischen Verbindung auch die Molmasse eine wichtige Rolle spielt. So besitzen die meisten Riechstoffe Molmassen bis etwa 200 Dalton, während Molmassen von 300 Dalton und darüber eher eine Ausnahme darstellen. Aufgrund der unterschiedlichen Flüchtigkeit von Riechstoffen verändert sich der Geruch eines aus mehreren Riechstoffen zusammengesetzten Parfüms bzw. Duftstoffs während des Verdampfens, wobei man die Geruchseindrücke in "Kopfnote" ("top note"), "Herz- bzw. Mittelnote" ("middle note" bzw. "body") sowie "Basisnote" ("end note" bzw. "dry out") unterteilt. Da die Geruchswahrnehmung zu einem großen Teil auch auf der Geruchsintensität beruht, besteht die Kopfnote eines Parfüms bzw. Duftstoffs nicht allein aus leichtflüchtigen Verbindungen, während die Basisnote zum größten Teil aus weniger flüchtigen, d. h. haftfesten Riechstoffen besteht. Bei der Komposition von Parfüms können leichter flüchtige Riechstoffe beispielsweise an bestimmte Fixative gebunden werden, wodurch ihr zu schnelles Verdampfen verhindert wird.

[0003] Eine grundsätzliche Methode zur gezielten Freisetzung von Duftstoffen, z. B. aus Waschmitteln, ist ihr direkter Zusatz zur Anwendungsformulierung. Nachteil dieses Verfahrens ist die sofortige Freisetzung des Duftstoffes aus der Formulierung, was zu einem kurzzeitigen Dufteffekt führt und somit die Lagerfähigkeit der Formulierung stark herabsetzt. Hinzu kommt die geringe chemische Stabilität gegen Luftsauerstoff, die bei zahlreichen Duftstoffen, insbesondere bei Aldehyden und Alkoholen beobachtet wurde. Versuche zur Einkapselung solcher Substanzen oder zum Einschluss in Cyclodextrine zeigten sich als wenig erfolgreich oder aufgrund der hohen Rohstoffpreise als unwirtschaftlich. Vorteilhafter erwies sich die Immobilisierung durch chemische Derivatisierung. Die WO-A-95/04809 lehrt die langsame Spaltung von Duftalkoholestern mittels Lipasen, wodurch ein langanhaltender Duft hervorgerufen wird. In WO-A-97/30687 und EP-A-816322 erfolgt die Anbindung an Sulfonate, Sulfate und Phosphate, wobei ähnliche Effekte erzielt werden. Weitere Möglichkeiten zur gezielten langsamen Freisetzung von Duftalkoholen sind Betainester, wie in EP-A-0799885 gezeigt, α -tertiäre Kohlenstoffester in WO-A-98/07810, β -Ketoester in WO-A-98/07813 oder lineare oder zyklische Acetale. Gegenstand der WO-A-94/06441 ist die saure Hydrolyse von Acetalen und Orthoestern, denen Aldehyde/Ketone oder Alkohole mit Duftstoffeigenschaften zugrunde liegen. Die EP-A-0820762 beschreibt die Beladung von Silica-Partikeln mit Duftstoffen und deren Einsatz in Waschpulvern. EP-A-0281034 lehrt den Einschluss von Duftstoffzusammensetzungen in anorganische Polymermatrices.

[0004] Aufgabe der hier beschriebenen Erfindung ist die Bereitstellung von Zusammensetzungen zur gezielten und gleichmäßigen Freisetzung von Duftstoffen über einen län-

geren Zeitraum hinweg ("slow release").

[0005] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von Protonen-spaltbaren derivatisierten Duftstoffen und deren Einbettung in eine wässrige Gelmatrix.

[0006] Im einzelnen betrifft die Erfindung eine Duftstoffzusammensetzung umfassend eine

- wässrige Gelmatrix,
- ein Duftstoff-Derivat, welches unter dem Einfluss von Protonen den Duftstoff freisetzt und
- eine Protonensäure.

[0007] Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0008] Die erzielte langsame Freisetzung der Duftstoffe beruht auf der hydrolytischen Spaltung der Duftstoffderivate unter Protoneneinwirkung innerhalb der aciden Gelmatrix. Die entstehenden Duftstoffe werden an das Gel abgegeben und müssen, bevor sie an die Umgebungsluft gelangen können, zunächst durch die umhüllende Gelmatrix diffundieren. Da sowohl die Hydrolyse des Duftstoff-Derivats im Gel als auch die Freisetzung der dabei gebildeten Duftstoffe aus dem Gel an die Umgebungsluft diffusionskontrolliert verläuft, erfolgt die Abgabe der Duftstoffe gleichmäßig,

über einen langen Zeitraum hinweg ("slow release").

[0009] Geeignete Protonen-spaltbare Derivate der Duftstoffe sind solche, welche in Gegenwart von Protonensäuren den zugrundeliegenden Duftstoff freisetzen, wie

- 30 (I) Ester,
 (II) Acetale und
 (III) Imine (Schiffsche Basen).

[0010] Die Ester (I) basieren auf Veresterungsprodukten
 35 von

- Geruchsalkoholen mit
- reaktiven Mono-, Di- und Tricarbonsäuren

40 [0011] An die Auswahl der derivatisierbaren Duftalkohole sind an sich keine Beschränkungen geknüpft, vorausgesetzt die Alkohole besitzen die notwendigen Riechstoffeigenschaften. Beispiele geeigneter Duftalkohole sind ausgewählt aus Amylalkohol, 2-Hexylalkohol, Hexylalkohol, Heptylalkohol, Octylalkohol, Nonylalkohol, Decylalkohol, Undecylalkohol, Laurylalkohol, Myristicalkohol, 3-Methyl-but-2-en-1-ol, 3-Methyl-1-pentanol, cis-3-hexenol, cis-4-Hexenol, 3,5,5-Trimethylhexanol, 3,4,5,6,6-Pentamethylheptan-2-ol, Citronellol, Geraniol, Oct-1-en-3-ol, 2,5,7-Trimethyl

45 octan-3-ol, 2-cis-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol, 6-Ethyl-3-methyl-5-octen-1-ol, 3,7-Dimethyl-oct-3,6-dienol, 3,7-Dimethyloctanol, 7-Methoxy-3,7-dimethyl-octan-2-ol, cis-6-Nonenol, 5-Ethyl-2-nonanol, 6,8-Dimethyl-2-nonanol, 2,2,8-trimethyl-7(8)-nonene-3-ol, Nona-2,6-dien-1-ol, 4-

50 Methyl-3-decen-5-ol, 5-Dec-9-en-1-ol, Benzylalkohol, 2-Methyl-undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Phenylethanol, 2-Phenylethanol, 2-Methyl-3-phenyl-3-propenol, 2-Phenylpropanol, 3-Phenylpropanol, 4-Phenyl-2-butanol, 2-Methyl-5-phenylpentanol, 2-Methyl-4-phenylpentanol, 3-Methyl-5-

55 phenylpentanol, 2-(2-Methylphenyl)-ethanol, 4-(1-Methyl-ethyl)benzyl-methanol, 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on, 2-Phenoxyethanol, 4-(1-Methyl-ethyl)-2-hydroxy-1-methylbenzol, 2-Methoxy-4-methylphenol, 4-Methylphenol, Anisalkohol, p-Tolylalkohol, Zimtalkohol, Vanillin, Ethylvanillin, Eugenol, Isoeugenol, Thymol, Anethol, Decahydro-2-

60 naphthalenol, Borneol, Cedrenol, Farnesol, Fenchylalkohol, Menthol, 3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol, α -Ionol, Tetrahydroionol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol,

65

3-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-(1, 1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-Isopropyl cyclohexanol, 6,6-Dimethylbicyclo[3.3.1]hept-2-en-2-ethanol, 6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-methanol p-Menth-8-en-3-ol, 3,3,5-Tri-methylcyclohexanol, 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexenylmethanol, 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexylmethanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 2,2,6-Trimethyl- α -propyl cyclohexanpropanol, 5-(2,2,3-Trimethyl-3-cyclopentenyl)-3-methylpentan-2-ol, 3-Methyl-5-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-enyl)pent-4-en-2-ol, 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethylcyclopentyl-3-enyl)but-2-en-1-ol, 4-(5,5,6-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl)cyclohexanol, 2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran, 2-Cyclohexylpropanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-4-methylcyclohexanol, 1-(2-tert-Butyl-cyclohexyloxy)-2-butanol, 1-(4-Isopropyl-cyclohexyl)-ethanol.

[0012] Die zur Veresterung der Duftalkohole verwendeten Carbonsäuren dürfen aber keinen starken Eigengeruch besitzen, der nach der Hydrolyse eine negative Beeinträchtigung des Geruchseindrucks mit sich bringt.

[0013] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Mono-, Di- und Tricarbonsäuren sind beispielsweise Stearinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Citronsäure.

[0014] Die Veresterung der Carbonsäuren mit den Duftalkoholen kann nach den herkömmlichen, dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen.

[0015] Die erfundungsgemäß einsetzbaren Acetale (II) sind solche, wie in DE-A-197 18 537 A1 und WO-A-94/06441 beschrieben.

[0016] Geeignete Acetale (begrifflich umfassend Ketale) basieren auf Reaktionsprodukten von

- Aldehyden und/oder Ketonen die Riechstoffeigenschaften aufweisen, mit
- Hydroxy- und Polyhydroxyverbindungen, die 1 bis 6 OH-Gruppen im Molekül enthalten.

[0017] Hinsichtlich der Auswahl der Aldehyde und/oder Ketone bestehen an sich keinerlei Beschränkungen, vorausgesetzt diese besitzen die notwendigen Riechstoffeigenschaften. Beispiele geeigneter Verbindungen sind n-Undecanal, 2-Methylundecanal, n-Tridecanal, 2-Methyldodecanal, α -Amylzimtaldehyd, 10-Undecenal, 3,7-Dimethyl-6-octen-1-al (Citronellal), α -Methyl- β -(p-tert-butyl-phenyl)-propionaldehyd (Lilial \ominus), α -Hexylzimtaldehyd, Dihydrojasmon (3-Methyl-2-pentyl-2-cyclopent-1-on), Carvon, Heliotropin, Ionon, Methylnaphthylketon, Vanillin, Anisaldehyd, sowie Gemische derselben. Besonders bevorzugt sind n-Undecanal, 2-Methylundecanal, n-Tridecanal, 2-Methyldodecanal, α -Amylzimtaldehyd, 10-Undecenal, Citronellal und α -Methyl- β -(p-tert-butyl-phenyl)-propionaldehyd (Lilial \ominus). Auch hinsichtlich der Auswahl geeigneter Hydroxy- und Polyhydroxyverbindungen bestehen keinerlei Beschränkungen. Beispiele geeigneter Verbindungen sind Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert-Butanol, Glycerin, Erythrit, Threit, Pentaerythrit, Sorbit, Sorbose, Weinsäure, Ascorbinsäure, Glucose, Methylglucosid, Alkylglykoside und Alkylpolyglycoside der unten näher bezeichneten Struktur (i), bevorzugte Polyole sind Ethylenglycol, Propylenglycol, Butantriol, Glycerin, Erythrit, Threit, Pentaerythrit, Sorbit und Alkylpolyglycoside der allgemeinen Struktur (i)

R-(G)_x (i)

worin R ein linearer, gesättigter Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und (G)_x ein Glycosid- oder Oligoglycosid-

Rest mit einem Oligomerisationsgrad x von 1 bis 10 ist.

[0018] Alkylglycoside der Formel (i) sind seit langem bekannte oberflächenaktive Stoffe, die aus Zuckern und aliphatischen primären Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen unter Acetalisierung herstellbar sind. Als Zuckerkomponente (Glycosen) kommen bevorzugt Glucose, daneben aber auch Fructose, Mannose, Galactose, Telose, Gulose, Allose, Altrose, Idose, Arabinose, Xylose, Lyxose, Ribose und Gemische derselben in Frage. Bevorzugt wegen der leichten Zugänglichkeit und der guten Anwendungseigenschaften sind die Acetalisierungsprodukte der Glucose mit Fettalkoholen, die beispielsweise aus natürlichen Fetten und Ölen nach bekannten Verfahren erhältlich sind, insbesondere mit linearen, primären, gesättigten und ungesättigten Fettalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen. Bezüglich des Glycosidrestes (G)_x gilt, dass sowohl Monoglycoside (x = 1), bei denen der Zuckerrest glycosidisch mit dem Fettalkohol verbunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad x = 2 bis 10 geeignet sind. In der Regel liegen Gemische von Mono- und Oligoglycosiden vor.

[0019] Bevorzugt eignen sich solche Alkylglycoside (i), in welchen R eine Alkylgruppe mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und (G)_x ein Glycosid- oder Oligoglycosidrest mit einem Oligomerisationsgrad x = 1 bis 10 ist. Ganz besonders bevorzugt ist R dabei eine Alkylgruppe mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen. Der mittlere Oligomerisationsgrad liegt vorzugsweise im Bereich x = 1 bis 1,5.

[0020] Besonders bevorzugt als Polyhydroxyverbindungen im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind solche mit 3 bis 6 OH-Gruppen, insbesondere Glycerin.

[0021] Die Acetalisierung folgt nach den im Stand der Technik, z. B. in Organic Syntheses Collective Volume 3, S. 731-732, oder in der WO-A-94/06441 beschriebenen Methoden.

[0022] Die erfundungsgemäß einsetzbaren Imine (Schiffischen Basen) basieren auf Produkten der Umsetzung von

- Aldehyden und/oder Ketonen, die Riechstoffeigenschaften aufweisen, mit
- primären Aminen.

[0023] Im Hinblick auf die Auswahl der Aldehyde und Ketone bestehen keinerlei Beschränkungen soweit die notwendigen Riechstoffeigenschaften vorhanden sind, es kann insofern auf die oben, im Zusammenhang mit den Acetalen genannten Aldehyde/Ketone verwiesen werden.

[0024] Da die meisten niedermolekularen primären Amine einen intensiven und unangenehmen Geruch besitzen, sind hier spezielle Vertreter zu bevorzugen. Im Rahmen der Erfindung einsetzbare primäre Amine sind Methyl- oder Ethylantranilat.

[0025] Die Herstellung der Imine erfolgt nach herkömmlichen, im Stand der Technik beschriebenen Methoden.

[0026] Bevorzugte Verwendung finden jedoch Ester (I) und Acetale (II).

[0027] Die wässrige Gelmatrix basiert auf gelierten (erstarrten) anorganischen oder organischen Gelbildnern. Bevorzugt sind Gele auf der Basis von Kalium- und Natriumsilikate (Wasserglas), Carrageen, Gummi Arabicum, Knochenleim, Gelatine und dergleichen. Besonders bevorzugt sind Wasserglasgele. Die Herstellung derartiger Gelmatrices ist im Stand der Technik bekannt.

[0028] Der Wassergehalt der erfundungsgemäß einsetzbaren Gele, insbesondere des Wasserglasgels beträgt zwischen 40 und 98 Gew.-%, bevorzugt zwischen 50 und 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Der pH-Wert ist dabei durch Zugabe von Protonensäuren in einem Bereich

von pH 1 bis 7, vorzugsweise pH 2,5–5 zu halten. Geeignete Protonensäuren können sowohl organische als auch anorganische Säuren sein. Bei der Auswahl der in Frage kommenden Protonensäuren, ist jedoch darauf zu achten, dass diese keinen intensiven Eigengeruch besitzen der den Geruchseindruck der Duftstoffe verfälschen oder überdecken könnte. Bevorzugte organische Protonensäuren sind Citronensäure, Oxalsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, oder Malonsäure, bevorzugte anorganische Protonensäuren sind Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure.

[0029] Die Herstellung der erfundungsgemäßen gelartigen Duftstoffzusammensetzungen erfolgt durch Mischen einer Gelmatrix-Vorstufe mit wenigstens einem Protonen-spaltbaren Duftstoffderivat in Gegenwart einer wässrigen Protonensäure und anschließendem gelieren lassen der Zusammensetzung.

[0030] Zur Mischung können in Abhängigkeit von der Ansatzgröße die im Stand der Technik beschriebenen Apparaturen, Rühr-, und Mischwerke verwendet werden. Soll Blasenfreiheit der erfundungsgemäßen Gele gewährleistet werden, so kann die oben beschriebene Mischung, in einem geeigneten Behälter in Abhängigkeit von der Viskosität, in der Regel aber für eine kurze Zeit, beispielsweise 15 Minuten unter reduziertem Druck entgast werden.

[0031] Erfundungsgemäß können zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 6 Gew.-% eines einzelnen Duftstoffderivats oder Mischungen verschiedener Duftstoffderivate, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Duftgels, verwendet werden.

[0032] Zur Verbesserung der Stabilität und/oder des Erscheinungsbildes können den erfundungsgemäßen Duftgelen zusätzlich 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-% Farbstoffe und/oder 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 8 Gew.-% an gelstabilisierenden Verbindungen, wie z. B. Bentonite, zugesetzt werden.

[0033] Zusätzlich zu den oben beschriebenen derivatisierten Duftstoffen kann die erfundungsgemäße gelartige Duftstoffzusammensetzung auch herkömmliche Duftstoffe in nicht derivatisierter Form enthalten. Insbesondere haftfeste Geruchsstoffe, die häufig die Basisnote des Duftes bilden, können in einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung ohne vorherige chemische Derivatisierung Einsatz finden. Haftfeste Riechstoffe, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Duftstoff einsetzbar sind, sind beispielsweise die ätherischen Öle wie Angelikawurzelöl, Anisol, Arnikablütenöl, Basilikumöl, Bayöl, Champacablütenöl, Edeltannenöl, Edeltannenzapfenöl, Elemiöl, Eukalyptusöl, Fenichelöl, Fichtennadelöl, Galbanumöl, Geraniumöl, Gingergrasöl, Guajakholzöl, Gurjunbalsamöl, Helichrysumöl, Ho-Öl, Ingweröl, Irisöl, Kajeputöl, Kalmusöl, Kamillenöl, Kampferöl, Kanagöl, Kardamomenöl, Kassiaöl, Kiefernnadelöl, Kopaïabalsamöl, Korianderöl, Krauseminzeöl, Kümmelöl, Kuminöl, Lavendelöl, Lemongrasöl, Limettenöl, Mandarinenöl, Melissenöl, Moschuskörneröl, Myrrheöl, Nelkenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Olibanumöl, Origanumöl, Palmarosaöl, Patchuliöl, Perubalsamöl, Petitgrainöl, Pfefferöl, Pfefferminzöl, Pimentöl, Pine-Öl, Rosenöl, Rosmarinöl, Sandelholzöl, Sellerieöl, Spiköl, Sternanisöl, Terpentinöl, Thujaöl, Thymianöl, Verbenaöl, Vetiveröl, Wacholderbeeröl, Wermutöl, Wintergrünöl, YLangYlang-Öl, Ysop-Öl, Zimtöl, Zimtblätteröl, Zitronellöl, Zitronenöl sowie Zypressenöl. Aber auch die höhersiedenden bzw. festen Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs können im Rahmen der vorliegenden Erfindung als haftfeste Riechstoffe bzw. Riechstoffgemische, also Duftstoffe, eingesetzt werden. Zu diesen Verbindungen zählen die nachfolgend genannten Verbindungen sowie Mischungen aus die-

sen: Ambrettolid, Ambroxan, α -Amylzimtaldehyd, Anethol, Anisaldehyd, Anisalkohol, Anisol, Anthranilsäuremethylester, Acetophenon, Benzylacetone, Benzaldehyd, Benzoesäureethylester, Benzophenon, Benzylalkohol, Benzyl-

5 acetat, Benzylbenzoat, Benzylformiat, Benzylvalerianat, Borneol, Bornylacetat, Boisambrene forte, α -Bromstyrol, n-Decyldehyd, n-Dodecyldehyd, Eugenol, Eugenolmethyläther, Eukalyptol, Farnesol, Fenchon, Fenchylacetat, Geranylacetat, Geranylformiat, Heliotropin, Heptincarbonsäuremethylester, Heptaldehyd, Hydrochinon-Dimethylether, Hydroxymaldehyd, Hydroxymalkohol, Indol, Iron, Isoeugenol, Isoeugenolmethyläther, Isosafrol, Jasmon, Kampfer, Karvakrol, Karvon, pKresolmethyläther, Cumarin, p-Methoxyacetophenon, Methyl-n-amylketon, Methylanthranilsäuremethylester, p-Methylacetophenon, Methylchavikol, pMethylchinolin, Methyl- β -naphthylketon, Methyl-n-nonylacetaledehyd, Methyl-n-nonylketon, Muskon, β -Naphtholethylether, β -Naphtholmethyläther, Nerol, nNonylaldehyd, Nonylalkohol, n-Octylaldehyd, p-Oxy-Acetophenon, Pentadekanolid, β Phenylethylalkohol, Phenylacetalddehyd-Dimethylester, Phenylessigsäure, Pulegon, Safrrol, Salicylsäureisoamylester, Salicylsäuremethylester, Salicylsäurehexylester, Salicylsäurecyclohexylester, Santalol, Sandelholzöl, Skatol, Terpineol, Thymen, Thymol, Troenan, γ -Undelacton, Vanilin, Veratrumaldehyd, Zimtaldehyd, Zimatalkohol, Zimtsäure, Zimtsäureethylester, Zimtsäurebenzylester.

[0034] Der Anteil dieser zusätzlichen Duftstoffe kann bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 8 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Duftgels betragen.

[0035] Die je nach Ausgestaltung der Erfindung erhaltenen Gele können aufgrund geringer Toxizität und guter biologischer Abbaubarkeit als Duftstoffe in zahlreichen Produkten des täglichen Lebens eingesetzt werden.

[0036] Zur Erzielung langanhaltender Dufteffekte werden solchen Produkten 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% der erfundungsgemäßen Gele zugesetzt.

[0037] Insbesondere können die erfundungsgemäßen Gele in Körperpflegezusammensetzungen wie Duschgelen, Haargelen, Hautcremes, u. ä. eingearbeitet werden oder zur Geruchsverbesserung wasserbasierter Lacke und Farben eingesetzt werden.

[0038] Die Verwendung derivatisierter Duftstoffe mit antimikrobiellen Eigenschaften, wie z. B. Farnesol, ermöglicht eine antimikrobielle Ausstattung von Geweben, wie z. B. von Matratzen.

[0039] Die erfundungsgemäßen Gele eignen sich darüber hinaus für alle Arten von Beduftern, wie z. B. Raumbeduftter, Fahrzeugbeduftter, Kleiderbeduftter, etc. Aufgrund ihrer 50 hohen Transparenz und Formbeständigkeit können sie zusätzlich dekorative Funktionen, z. B. in transparenten Raumbeduftern mit "slow release" Eigenschaften oder Duftlampen erfüllen.

[0040] Durch die Verwendung derivatisierter Duftstoffe mit insektenabweisenden Eigenschaften (Repellentien), wie z. B. Citral und Citronella, können damit Insekten beispielsweise von Textilien oder Abfallsammelbehältnissen, insbesondere Biotonnen, dauerhaft ferngehalten werden.

[0041] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung des geschützten Citronellals

[0042] In einem Dreihalskolben mit Wasserabscheider

wurden 308,3 g Citronellal und 221 g Glycerin in 300 mL Dichlormethan gelöst, mit 3 g p-Toluolsulfonsäure als Katalysator versetzt und unter Rückfluss des Lösungsmittels erwärmt. Innerhalb 6 h wurden 36 mL Wasser abgeschieden. Danach erfolgte die Aufarbeitung durch Waschen mit 200 mL verdünnter Natronlauge und 300 mL destilliertem Wasser. Durch Trocknen über Kaliumcarbonat und anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurden 442 g einer klaren, gelblich gefärbten Flüssigkeit erhalten. Anhand der analytischen Daten (¹H-NMR und IR) konnte vollständiger Umsatz nachgewiesen werden.

Herstellung des Wasserglasgels

[0043] Zu 80 mL einer 10 Gew.-%igen wässrigen Zitronensäurelösung werden unter kräftigem Rühren 40 mL Wasserglas und 1,2 g des geschützten Citronellals gegeben. Nach ca. 10 s geliert die Mischung, das Rühren wird daraufhin eingestellt.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

[0044] Zu 80 mL einer 10 Gew.-%igen wässrigen Zitronensäurelösung werden unter kräftigem Rühren 40 mL Wasserglas und 1,2 g Citronellal gegeben. Nach ca. 10 s geliert die Mischung, das Rühren wird daraufhin eingestellt.

Geruchstest

[0045] Der Geruchstest wurde mit einem Panel von 4 Personen im direkten Vergleich der jeweils mit geschütztem Citronellal (Beispiel 1) und ungeschütztem Citronellal (Beispiel 2) versetzten Gele durchgeführt. In Wochenabständen wurden die Versuche jeweils wiederholt. Dabei zeigte sich dass der Geruch des Wasserglasgels aus Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel) schon nach 2 Wochen von den Testern nicht mehr wahrgenommen wurde, während der Geruch des Gels aus Beispiel 1 erst nach 7 Wochen nicht mehr wahrnehmbar war.

Patentansprüche

1. Duftstoffzusammensetzung umfassend eine wässrige Gelmatrix, ein Duftstoff-Derivat, welches unter dem Einfluss von Protonen den Duftstoff freisetzt und eine Protonensäure.
2. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Gelmatrix ausgewählt ist aus Wasserglasgel, Carrageen-Gel, Gummi Arabicum-Gel, Knochenleim-Gel und Gelatine-Gel.
3. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gelmatrix 40 bis 98 Gew.-% Wasser enthält.
4. Duftstoffzusammensetzung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Duftstoff-Derivat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Estern, Acetalen, und Iminen (Schiffsschen Basen).
5. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Ester durch Veresterung von Duftalkoholen mit Mono-, Di- und Tricarbonsäuren erhältlich ist.
6. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mono-, Di- und Tricarbonsäuren ausgewählt sind aus Stearinäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Citronensäure.

7. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Duftalkohole ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Amylalkohol, 2-Hexylalkohol, Hexylalkohol, Heptylalkohol, Octylalkohol, Nonylalkohol, Decylalkohol, Undecylalkohol, Laurylalkohol, Myristicalkohol, 3-Methyl-but-2-en-1-ol, 3-Methyl-1-pentanol, cis-3-hexenol, cis-4-Hexenol, 3,5,5-Trimethylhexanol, 3,4,5,6,6-Pentamethylheptan-2-ol, Citronellol, Geraniol, Oct-1-en-3-ol, 2,5,7-Trime-thyl octan-3-ol, 2-cis-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol, 6-Ethyl-3-methyl-5-octen-1-ol, 3,7-Dimethyl-oct-3,6-dienol, 3,7-Dimethyloctanol, 7-Methoxy-3,7-dimethyl-octan-2-ol, cis-6-Nonenol, 5-Ethyl-2-nonal, 6,8-Dimethyl-2-nonal, 2,2,8-trimethyl-7(8)-nonene-3-ol, Nona-2,6-dien-1-ol, 4-Methyl-3-decen-5-ol, 5-Dec-9-en-1-ol, Benzylalkohol, 2-Methyl-undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Phenylethanol, 2-Phenylethanol, 2-Methyl-3-phenyl-3-propenol, 2-Phenylpropanol, 3-Phenylpropanol, 4-Phenyl-2-butanol, 2-Methyl-5-phenylpentanol, 2-Methyl-4-phenylpentanol, 3-Methyl-5-phenylpentanol, 2-(2-Methylphenyl)-ethanol, 4-(1-Methylethyl)benzyl-methanol, 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on, 2-Phenoxyethanol, 4-(1-Methylethyl)-2-hydroxy-1-methylbenzol, 2-Methoxy-4-methylphenol, 4-Methylphenol, Anisalkohol, p-Tolylalkohol, Zimtalkohol, Vanillin, Ethylvanillin, Eugenol, Isoeugenol, Thymol, Anethol, Decahydro-2-naphthalenol, Borneol, Cedrenol, Farnesol, Fenchylalkohol, Menthol, 3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol, α -Ionol, Tetrahydroionol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 3-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-Isopropyl cyclohexanol, 6,6-Dimethylbicyclo[3.3.1]hept-2-en-2-ethanol, 6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-methanol p-Menth-8-en-3-ol, 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexenylmethanol, 4-(1-Methylethyl)cyclohexylmethanol, 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 2,2,6-Trimethyl- α -propyl cyclohexanopropanol, 5-(2,2,3-Trimethyl-3-cyclopentenyl)-3-methylpentan-2-ol, 3-Methyl-5-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-enyl)pent-4-en-2-ol, 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethylcyclopentyl-3-enyl)but-2-en-1-ol, 4-(5,5,6-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl)cyclohexanol, 2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran, 2-Cyclohexylpropanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-4-methylcyclohexanol, 1-(2-tert-Butyl-cyclohexyloxy)-2-butanol, 1-(4-Isopropyl-cyclohexyl)-ethanol.
8. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Acetale erhältlich sind durch Reaktion von organischen Hydroxy- und/oder Polyhydroxyverbindungen die 1 bis 6 Hydroxylgruppen im Molekül enthalten mit Aldehyden und/oder Ketonen mit Riechstoffeigenschaften.
9. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Aldehyde und/oder Ketone ausgewählt sind aus n-Undecanal, 2-Methylundecanal, n-Tridecanal, 2-Methyldodecanal, α -Amylzimtaldehyd, 10-Undecenal, Citronellal, α -Methyl- β -(p-tert-butyl-phenyl)-propionaldehyd, α -Hexylzimtaldehyd, Dihydrojasmon (3-Methyl-2-pentyl-2-cyclopent-1-on), Carvon, Heliotropin, Ionon, Methylnaphthylketon, Vanillin, Anisaldehyd, sowie Gemischen derselben.
10. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxy- und/oder Polyhydroxyverbindungen ausgewählt sind aus Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol,

- tert-Butanol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Butantriol, Glycerin, Erythrit, Threit, Pentaerythrit, Sorbit, Sorbose, Weinsäure, Ascorbinsäure, Glucose, Methylglycosiden, Alkylglykosiden und Alkylpolyglycosiden.
11. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 4, 5 dadurch gekennzeichnet, dass die Imine (Schiffsschen Basen) erhältlich sind durch Reaktion von primären Aminen mit Ketonen und/oder Aldehyden mit Riechstoffeigenschaften.
12. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 11, 10 dadurch gekennzeichnet, dass den Iminen (Schiffsschen Basen) zugrundeliegenden Ketone und/oder Aldehyde ausgewählt sind aus n-Undecanal, 2-Methylundecanal, n-Tridecanal, 2-Methyldodecanal, α -Amylzimtaldehyd, 10-Undecenal, Citronellal, α -Methyl- β -(p-tert-butyl-phenyl)-propionaldehyd, α -Hexylzimtaldehyd, Dihydrojasmon (3-Methyl-2-pentyl-2-cyclopent-1-on), Carvon sowie Gemischen derselben.
13. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 11, 20 dadurch gekennzeichnet, dass die den Iminen (Schiffsschen Basen) zugrundeliegenden primären Amine ausgewählt sind aus Methyl- oder Ethylantranilat.
14. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, 25 dadurch gekennzeichnet, dass die Protonensäure eine organische oder anorganische Protonensäure ist.
15. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 14, 30 dadurch gekennzeichnet, dass die organische Protonensäure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zitronensäure, Oxalsäure, Äpfelsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure.
16. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 14, 35 dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Protonensäure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure.
17. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 14, 40 dadurch gekennzeichnet, dass die Duftstoffzusammensetzung einen pH-Wert von 1 bis 7 aufweist.
18. Duftstoffzusammensetzung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,5 bis 10 Gew.-% des Duftstoff-Derivats, bezogen 45 auf die Gesamtzusammensetzung, aufweist.
19. Duftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzliche underivatisierte Duftstoffe oder Gemische derselben enthält.
20. Verfahren zur Herstellung der wässrigen gelartigen 45 Duftstoffzusammensetzung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 19 definiert, durch Mischen einer Gelmatrix-Vorstufe mit wenigstens einem Protonen-spaltbaren Duftstoffderivat in Gegenwart einer wässrigen Protonensäure und anschließendem gelieren lassen der 50 Zusammensetzung.
21. Verwendung der Duftstoffzusammensetzung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 19 definiert, als Zusatz zu Reinigungsmitteln, Kosmetika, Desodorantien, Farben und Lacken.
22. Verwendung der Duftstoffzusammensetzung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 19 definiert, als Zusatz zu Waschmitteln, Spülmitteln, Lotionen, Hand-Cremes, Raumbeduftern oder zur antimikrobiellen Ausstattung von Geweben.
23. Verwendung der Duftstoffzusammensetzung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 19 definiert, als Raum-, Fahrzeug- und/oder Kleiderbedufteter.
24. Verwendung der Duftstoffzusammensetzung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 19 definiert, zur 65 gezielten Freisetzung von Geruchsstoffen mit insektenschwächender Wirkung (Repellentien).